

再生锌综合回收工艺的研究现状及进展

赵鹏飞

(中国恩菲工程技术有限公司)

[摘要] 再生锌资源主要集中在冶炼烟尘及冶炼渣中,特点是含锌品位较低,同时其他成分较为复杂,其利用过程就是将有害金属最大程度地回收。再生锌资源回收工艺包括原料及渣的物相重组和综合湿法回收工艺:物相重组工艺方面,主要包括回转窑工艺和烟化炉工艺;综合湿法回收工艺包括传统工艺加脱除氟氯工序、氟盐体系萃取工艺和碱性体系工艺。本文对各工艺进行了详细阐述,分析了优缺点,指出物相重组仅为有害金属回收提供了有利的条件,仍需配合湿法回收工艺才能实现有害金属的回收;再生锌湿法回收工艺中,氟氯仍为主要影响因素,单纯一种方法难以达到经济合理、氟氯去除完全的目的,需要多种方法相结合并进行合理设计才能实现工艺的最优化。

[关键词] 再生锌资源;稀有金属;有害金属;物相重组;金属回收;脱氟氯

[中图分类号] TF813; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)04-0060-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.04.011

目前再生锌资源主要集中在冶炼烟尘及冶炼渣中,其中包括镀锌过程中产生的热镀锌渣和锌灰,钢铁行业电弧炉烟尘、瓦斯泥和瓦斯灰,铜铅等行业冶炼产生的含锌烟尘、镀锌浮渣、炉底渣以及锌冶炼浸出渣等。再生锌资源的特点是含锌品位较低,同时其他成分较为复杂,既含有铜、锗、铅等有价的稀有金属元素,也含有氟、氯、砷、锑、镉等对锌回收有害的元素。再生锌资源利用过程主要是选择性地将有价金属最大程度进行回收,同时减少有害元素在回收过程中的阻碍,既实现经济价值,又实现环保价值。因此,再生锌资源回收工艺的选择和使用基本是根据原料的特点将有害元素作用降到最低,回收有害金属的过程^[1-4]。

1 原料及渣的物相重组

再生锌资源物料中有害金属含量一般比较低,直接进行资源利用存在生产成本较高、有害元素难以去除的问题。

在再生锌资源利用过程中,物相重组技术可以实现原料有害金属富集、原料中有害元素的脱除、回收过程中渣的无害化处理以及有害金属的二次回收。现在物相重组技术主要采用火法挥发工艺,利用锌在高温下有较大蒸气压的特点,在高温下,用还原剂将含锌物料中的锌还原出来,生成锌蒸气挥发进入烟气中,然后再通过氧化获得品位较高、杂质较少的氧化锌,使得有害金属得到富集。在此过程中,有害元素硫、氮、氟、氯等也会随烟气挥发,再通过后续的脱硫脱氟氯工序将有害元素开路。

物相重组采用的火法挥发工艺根据所采用设备的不同分为许多方法,主要有回转窑、烟化炉、漩涡炉、电炉、奥斯麦特(Ausmelt)炉等工艺。

1.1 回转窑还原挥发工艺

回转窑法也叫威尔兹(Waelz)法。它的过程是将物料中的金属(如铅、锌、镉、铜、锗等)氧化物用碳还原为金属蒸气,挥发进入气相,窑内温度可达1100~1250℃,被重新氧化成烟尘,再通过收尘系统与烟气分离。该方法适合处理低品位物料,具有原料范围广、锌金属回收率较高、窑渣稳定适于堆放等优点。为了实现较好经济效益,该方法一般要求原料中Zn含量大于15%,产出氧化锌粉含Zn50%~60%,是目前国内应用最广的火法挥发工艺^[5-6]。

[收稿日期] 2020-12-26

[作者简介] 赵鹏飞(1986—),河北石家庄人,硕士,高级工程师,从事有色金属冶炼方面的设计研究。

[引用格式] 赵鹏飞.再生锌综合回收工艺的研究现状及进展[J].中国有色冶金,2021,50(4):60-63.

1.2 烟化炉工艺

烟化炉工艺是将氧化锌物料配入一定的熔剂,在高温下用煤炭加热还原氧化锌中的锌,物料中的脉石成分与熔剂造渣后进入液态炉渣中,锌被还原为锌蒸气挥发进入收尘系统中,在收尘系统中被氧化和收集。

烟化炉挥发工艺具有流程简单、物料适应性强、金属挥发率高、处理能力大、占地面积小等优点。但其燃料为粉煤,需要建设粉煤制备车间;另外,炉壁为水套式,水套高温侧直接与熔融渣接触,冷却水带走大量的热量,能耗较高;同时,还存在水套寿命短、炉况稳定性差、安全性较差等问题^[7]。

1.3 其他工艺

漩涡炉还原挥发工艺与奥斯麦特(Ausmelt)熔炼法对原料的含水率要求较高,适应范围有限;电炉还原挥发工艺对低品位原料适应能力差,且仅适于电力便宜的地区^[8-10]。

现在,国内再生锌资源的物相重组多数采用回转窑工艺以及烟化炉工艺,其产出的氧化锌可为后续有价金属的综合回收工艺提供条件。

2 有价金属的综合回收

再生锌的有价金属综合回收可以采用传统工艺进行处理,但由于再生锌资源中杂质含量较多,尤其是氟氯等有害元素含量高使得工艺的可操作性和稳定性变差。为了更高效地回收再生锌原料中的有价金属,现阶段已发展出许多对杂质元素有针对性的再生锌原料有价金属综合回收工艺,其中包括传统工艺加脱氟氯工序、氯盐体系萃取工艺以及不受氟氯影响的碱性体系工艺^[11-13]。

2.1 常规工艺加脱氟氯工序

常规工艺,一般采用中性浸出或中性与酸性两段浸出。浸出过程需要控制浸出终点酸度,将杂质最大限度地压制在浸出渣中,浸出后溶液通过净化并进行电积可得到金属锌。采用传统湿法炼锌的锌粉置换净化工艺能除去大部分有害元素,但氟、氯较难除去。溶液中的 F^- 、 Cl^- 离子对锌电解过程的影响是十分明显的,当 F^- 、 Cl^- 离子富集到一定程度时,不仅严重腐蚀设备,降低产品质量,甚至可以迫使电解过程无法进行。

现有的氟、氯的脱除方法一般可分为两类:一类是在常规工艺前进行脱除,有火法(多膛炉或回转

窑焙烧)和湿法碱洗两种;另一类是在浸出后从溶液中脱除,有铜渣沉淀法、离子交换法、硅胶吸附法、氧化铋沉淀法和硫酸银沉淀法等。目前应用较多的有多膛炉或回转窑焙烧法、湿法碱洗法和铜渣沉淀法。

碱洗法是大多数中小企业所选用的方法,具有投资较小、效果较好的优点,但是脱氟氯过程中产生的洗液带来二次污染,而且治理困难,目前不少厂家正在逐步放弃该工艺,考虑改变脱氟氯方法。2011年云锡铅烟尘综合回收项目正式投产,投产初期生产顺利,系统 Cl^- 离子约 400 mg/L , F^- 约 50 mg/L ,后续由于水处理问题导致氯离子浓度升高,改用铜渣处理方案。

多膛炉法是大中型电解锌厂一直以来所采用的有效方法和成熟技术,具有运行成本低、效果稳定、易于操作和控制、处理能力大等优点,是可以选择的工艺。但对于再生锌资源,该工艺要求原料先进行物料重组,再采用多膛炉法除去氯,使得工艺复杂,投资高。若采用回转窑法则可以实现物相重组和脱除氟氯一步完成,但此法并不能实现完全脱氟氯,还需要其他方法的配合才能实现氟氯达标脱除。河北保定澳鑫、陕西锌业商洛炼锌厂、西乌旗兴安铜锌等多个锌厂都采用回转窑配合湿法工艺脱氟氯,并取得良好的效果,但挥发出来的含氟氯二次料还需要配合其他方法进一步处理。

铜渣沉淀法的原理是铜渣中的铜及铜离子与氯离子相互作用,生成难溶的氯化亚铜沉淀将氯除去,铜渣可以采用净化工序锌粉置换产生的铜镉渣。但是该方法仅能除氯,还要满足铜与铜离子的比例为 $1:1$ 才能获得好的除氯效果,生产过程较难控制,而且锌粉消耗量大^[14]。

对于含氟氯较多的再生锌资源,以上方法均存在投资高,单一方法无法完全去除、二次渣或液处理难度大等问题,若要实现高效脱氟氯,降低操作成本,需要采用多种方法相结合的方式进行处理。对于再生锌资源的氟氯问题,回转窑工艺物相重组、氟氯脱除再加上湿法洗氯可实现工艺中氟氯的较完全脱除,但是含氟氯的洗液仍需要后续处理才能实现无害化。

2.2 氯盐体系萃取工艺

该工艺的物相重组、浸出等工序与常规工艺相同。首先用硫酸在常压下浸出物料中的锌;接

着用中和法沉淀除去铁和铝;再用 D2EHPA (P204) 从浸出液中萃取锌,与其他杂质元素分离,包括氟氯;将萃取过程中产生的含酸萃余液返回浸出循环使用;负载的有机相经过洗涤除杂后用电解锌的废电解液反萃锌;反萃液脱除有机物后直接电积锌。

该工艺可以消除氟氯对生产过程的影响,适宜处理含氟氯高的物料,而且在体系中氟氯较高的情况下,可以将脱氟氯洗涤液以及生产的废液进行蒸盐处理,实现氟氯的完全处理。但该工艺存在一定的缺点,一是难以处理含 Zn 20 g/L 以上的硫酸锌溶液,因为萃取过程会产出氢离子,造成溶液酸度的提高,使得萃取率下降直至萃取过程无法进行;二是该工艺体系会比常规工艺庞大,投资会相应增加,但对于相应难处理的再生锌资源,此工艺可以作为优选工艺^[11-12]。

目前用于产业化的锌溶剂萃取技术成果主要是西班牙 TECHICAS REUNIDAS 开发的溶剂萃取技术。在国外,该工艺用于非洲纳米比亚斯科皮昂 (SkorPion) 锌矿项目的开发,建设了年产 15 万 t 的锌冶炼厂。在国内,云南祥云飞龙有色金属股份有限公司于 2005 年 8 月建成我国第一条锌溶剂萃取生产线。

2.3 碱性体系处理工艺

2.3.1 碱浸工艺

碱浸工艺主要流程包括 NaOH 浸出、浸出液净化除杂和电积工序。首先用 NaOH 碱性溶液浸出含锌物料中的铅和锌,浸出液用锌粉置换铅,除铅后液再进行碱性电解沉积。该工艺可以避开其他杂质的影响进行铅锌的回收,但是该工艺不能有效脱除溶液中的铅(浸出液中含有 1~2 g/L 的铅);另外,在处理低品位矿时,浸渣会带走大量 NaOH,经济合理性差;还有,电积过程中不能得到锌板,只能得到锌粉^[13]。

2.3.2 氨浸工艺

氨浸工艺采用 NH_3 、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{HCO}_3$ 溶液对物料进行浸出,适宜处理含 Ca、Mg 高或 F^- 、 Cl^- 高或 Fe、Si 高的含锌物料。浸出液用锌置换脱除杂质铜、镉和铅,净化后液采用蒸氨的方法沉淀出碱式碳酸锌,再进行处理制取等级氧化锌或电锌。该工艺存在蒸氨工序能耗高、蒸氨塔结疤严重且无法解决以及产品结构单一等问题^[15-16]。

2.3.3 铵盐处理工艺

铵盐处理工艺采用 $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系作为浸出剂。由于 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 与 NH_3 、 OH^- 、 Cl^- 均能形成配合物,因此在 $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系浸出氧化锌物料时,不仅锌进入溶液,杂质也会溶解进入浸出液中,浸出液净化后可直接在 $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中电解沉积,产出金属锌,电解废液可返回浸出循环使用。该工艺原料适应性强,可以处理含铁高和 F、Cl、As、Sb 高的含锌物料,对原料 F^- 、 Cl^- 含量没有要求,不需要单独的 F^- 、 Cl^- 脱除过程,而且锌物料带来的氯可以在溶液中循环利用,补偿流程中氯的损失。但该工艺中杂质进入体系量较大,容易积累,对工艺的稳定性造成影响,同时产生的废水处理成本较高。该工艺对于杂质含量较多的再生锌物料是一个可选工艺,但需要进行合理的设计才能实现工艺的最优化。该工艺在试验研究及小规模生产中有成熟的工业应用^[17]。

3 结论

综上所述,再生锌资源已经成为锌资源的重要组成部分,针对再生锌资源回收利用的工艺开发,各界也做了诸多尝试以及工业实践,现行工艺基本包括物相重组和综合湿法回收两大部分。

1) 在原料及渣的物相重组工艺方面,主要包括回转窑工艺和烟化炉工艺。回转窑工艺具有原料范围广、锌金属回收率较高、窑渣稳定适于堆放等优点,一般要求原料中 Zn 含量大于 15%,是目前国内应用最广的火法挥发工艺;烟化炉工艺具有流程简单、物料适应性强、金属挥发率高、处理能力大、占地面积小等优点,但存在需要增设粉煤制备车间、能耗高、炉况稳定性能差、安全性差等问题。

2) 物相重组仅为有价金属回收提供了有利的条件,仍需配合湿法回收工艺才能实现有价金属的回收,再生锌湿法回收工艺中,氟氯仍为主要影响因素。

3) 再生锌的综合湿法回收工艺包括传统工艺加脱除氟氯工序、氯盐体系萃取工艺和碱性体系工艺。传统工艺加脱除氟氯工序应用较多的是多膛炉或回转窑焙烧法加湿法碱洗法或铜渣沉淀法,这两种方法都存在二次处理富集氟氯后液的问题,另外渣相重组后烟气吸收液也需进一步处理;氯盐体系萃取工艺适宜处理含氟氯高的物料,可以将脱氟氯洗涤液以及生

产的废液进行蒸盐处理,实现氟氯的完全处理,但其难以处理含 Zn 20 g/L 以上的硫酸锌溶液,而且投资较大;碱性体系工艺包括碱浸工艺、氨浸工艺和铵盐处理工艺,目前还未有大型工业化的生产应用,根据其加入铵盐等试剂的情况来看,水处理以及有害元素的开路将会成为制约该工艺的短板。

4)对于含氟氯较多的再生锌资源,单纯一种方法难以达到既经济合理,氟氯又完全去除的目的,需要多种方法相结合并进行合理设计才能实现工艺的最优化。

[参考文献]

- [1] 郭天立,未立清. 二次锌资源回收行业的发展方向分析[J]. 中国有色冶金, 2010, 39(6): 56-59.
- [2] 王超,郭宇峰,杨凌志,等. 含锌渣尘中有价金属回收利用现状与研究进展[J]. 金属矿山, 2019(3): 21-29.
- [3] 罗贱生. 重视铅锌再生 发展循环经济[J]. 湖南有色金属, 2005(6): 18-20.
- [4] 邱定蕃,吴义千,符斌,等. 我国有色金属资源循环利用[J]. 有色冶金节能, 2005, 21(4): 6-13.
- [5] ANTREKOWITSCH J, RÖSLER G, STEINACKER S. State of the art in steel mill dust recycling[J]. Chemie Ingenieur Technik, 2015, 87(11): 1498-1503.
- [6] LECLERC N, MEUX E, LECUIRE J M. Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitritotriacetate anion and hexahydrated ferric chloride[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 91(1): 257-270.
- [7] KURUNOV I F. Environmental aspects of industrial technologies for recycling sludge and dust that contain iron and zinc[J]. Metallurgist, 2012(9-10): 634-639.
- [8] SCHOUKENS E C, CHEMALY F. The Enviroplas process for the treatment of steel-plant dusts[J]. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 1993(1): 1-7.
- [9] DENTON G M, BARCZA N A, SCOTT P D, et al. EAF stainless steel dust processing[C] // Sustainable developments in metals processing, Melbourne, Australia, 2005: 273-283.
- [10] BUZIN P J W K, HECK N C, VILELA A C F. EAF dust: an overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2016(6): 194-202.
- [11] 云南祥云飞龙再生科技股份有限公司. 锌冶炼浸出渣挥发窑无害化处理工艺研发及产业化应用[EB/OL]. <https://d.wanfangdata.com.cn/>. 2019.
- [12] ZHANG F, WEI C, DENG Z, et al. Reductive leaching of indium-bearing zinc residue in sulfuric acid using sphalerite concentrate as reductant[J]. Hydrometallurgy, 2016, 161: 102-106.
- [13] ZHAO Youcai, STANFORTH R. Extraction of zinc from zinc ferrites by fusion with caustic soda[J]. Minerals Engineering, 2000(13): 1417-1421.
- [14] 张华生. 铜渣脱氯法的生产研究[J]. 大众科技, 2017(7): 83-85. <https://d.wanfangdata.com.cn/>. 2019.
- [15] 马永涛,王凤朝. 铅银渣综合利用探讨[J]. 中国有色冶金, 2008, 37(3): 44-49.
- [16] 付运康. 锌浸出渣不同处理工艺浅析[J]. 四川有色金属, 2003(1): 35-38.
- [17] 文剑. 浸锌渣综合回收利用研究[D]. 长沙:中南大学, 2004.

Status quo and progress of study on secondary zinc comprehensive recovery process

ZHAO Peng-fei

Abstract: Secondary Zn is mainly concentrated in smelting dust and slag, featuring a low grade of Zn and other complex composition. Utilization of secondary Zn refers to recovering valuable metals from it as much as possible. The process of secondary Zn recovery comprises phase restructuring of raw materials and slag and comprehensive hydrometallurgical recovery. The former includes rotary kiln process and fuming furnace process while the latter includes conventional processes, F and Cl removal process, extraction process in chloride salt system and process in alkaline system. This paper elaborates on all relevant processes, analyzes their pros and cons, and points out that phase restructuring only provides favorable conditions for valuable metal recovery and should be coupled with the hydrometallurgical recovery process to realize valuable metal recovery. F and Cl are still main factors affecting hydrometallurgical recovery process of secondary Zn. One single method cannot achieve economical and complete removal of F and Cl, and thus various methods should be integrated and reasonably designed for process optimization.

Key words: secondary zinc; rare metals; hazardous metals; phase restructuring; metal recovery; F and Cl removal